Münster.1930 № 9 Phil. Diss.

Chemie

Ueber optisch active Verbindungen von aromatischen und gemischten Ketonen.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i.W.

vorgelegt von

Walter Hogartz
aus Düsseldorf

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1929

Dekan: Professor Dr. Wätjen / Referent: Professor Dr. E. Ott
Correferent: Geh. Reg. Rat. Professor Dr. Schenck

1930

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Westfälischen - Wilhelms - Universität in Münster in der Zeit vom Sommersemester 1928 bis Wintersemester 1929 / 30 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. Ott

meinen aufrichtigsten Dank für das mir stets bezeugte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Der Zweck meiner Arbeit war, festzustellen welches die Racem- und die Meso-Form des Acetophenonpinakons ist. Emmerling und Engler[1]) stellten als erste das Acetophenonpinakon dar durch Reduktion von Acetophenon mit Natrium-Amalgam in verdünntem Alkohol. Buchka[2]) arbeitete nach der gleichen Methode, während Elbs und Brand[3]) das Acetophenonpinakon bei der elektrolytischen Reduktion des Acetophenons erhielten. Bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Lösung von Acetophenon stellten Ciamician und Silber[4]) fest, daß Acetophenonpinakon entstanden war. Johlin[5]) bereitete mit guten Ausbeuten das Pinakon aus Benzil durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid. Als Ciamician und Silber[6]) ihre Versuche einige Jahre später wiederholten, fanden sie, daß sie eine hochschmelzende Form vom Schmelzpunkt 122° erhielten und eine tieferschmelzende Form vom Schmelzpunkt 86 — 87°. Im Anschluß an diese Arbeit hat Schürmann[7]) versucht, eines der beiden Pinakone, die bei 117° und bei 122° schmelzen, zu spalten, um festzustellen welches die Meso- und welches die Racem-Form ist. Doch führten die Versuche durch spontane Kristallisation, wie beim Isohydrobenzoin, das ähnlich gebaut ist und bei welchem die spontane Kristallisation der einzig mögliche Weg zur Spaltung ist, nicht zum Ziel. Auch Versuche Derivate darzustellen, wie z. B. Ester mit Bromcamphersulfochlorid gaben keine Resultate, weil die tertiäre Alkoholgruppe sich schlecht verestern läßt und weil andererseits leicht Pinakolinumlagerung eintritt. Die Feststellung der Frage, was Racem- und Meso-Form ist, sollte ich durch die Synthese des aktiven Methylbenzoins klären. Dieses sollte dann mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt werden, dadurch wäre

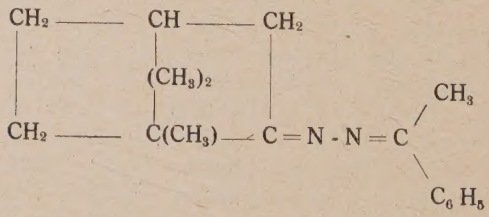
---

1) B. 4. 147; & B. 6, 1005.
2) B. 10, 1714.
3) Zeitschr. f. El. Ch. 8, 784.
4) B. 33, 2912.
5) Journ. of Am. Chem. Soc. 39, 291.
6) B. 47, 1808.
7) Dissert. Münster 1928.

man zu einem Gemisch von meso-Form und aktiver-Form des Acetophenonpinakons gelangt und hätte beide durch fraktionierte Kristallisation trennen können.

Um nun zu aktiven Verbindungen des Methylbenzoins zu gelangen, habe ich eine Anzahl von Hydrazinabkömmlingen des Benzoins und des Methylbenzoins mit optisch aktiven Hydrazinderivaten dargestellt. Als optisch aktive Hydrazinderivate benutzte ich das Campherhydrazon und das Phenyläthylaminosemicarbazid. Das Campherhydrazon ist zuerst von Kishner[8]) dargestellt worden. Er erhitzte 200 gr Campher mit 200 gr Hydrazinhydrat von 50 % und 750 ccm Alkohol 170 Stunden lang auf dem Wasserbad. Doch genügt es, Campher und Hydrazinhydrat durch wenig Methyalkohol in Lösung zu bringen und dann 36 Stunden auf dem Wasserbad zu kochen. Man erhält das Campherhydrazon vom Schmelzpunkt 53 — 55° in Ausbeuten von ca. 90 % der Theorie. Kishner fand die Drehung des Hydrahons in alkoholischer Lösung zu $[\alpha]_D = -32{,}74°$.

Das Campherhydrazon wurde nun mit mehreren Ketonen zur Reaktion gebracht. Zuerst erhitzte ich es mit Acetophenon auf dem Wasserbad. Um das entstandene Acetophenon-Campher-Azin zu reinigen, destillierte ich es im Vacuum bei 15 mm und 90°, dabei geht es als dickes, harziges Oel über. Eine Messung der Drehung war nicht möglich, da es sich bei Zimmertemperatur nicht einfüllen ließ und andererseits beim Erwärmen Schlierenbildung auftrat, die eine Ablesung im Polarisationsapparat unmöglich machte. Das Acetophenon-Campher-Azin entspricht folgendem Formelbild:

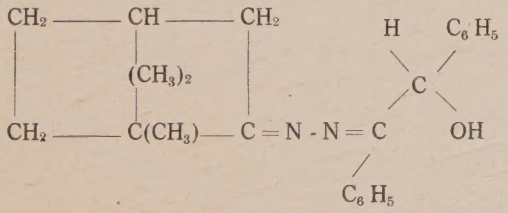


Die Stickstoffwerte stimmten mit dem theoretischen Wert gut überein. Es wurde nun das Acetonphenon-Campher-Azin in wässeriger, alkoholischer Lösung bei 70° mit Natriumamalgam behandelt. Der Versuch, das Azin zu reduzieren ,wurde so ausgeführt, daß durch einen Liebig-

[8]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 43, 582.

kühler ein Rührer in einen dickwandigen Erlenmeyer ragte und dann nach und nach das Amalgam unter stetigem Rühren zugegeben wurde. Nachdem das Quecksilber abgetrennt und der Alkohol abdestilliert war, wurde das Reaktionsprodukt im Hochvacuum bei 1—2 mm und 166—175° fraktioniert. Darauf wurde es mit verdünnter Salzsäure am Rückfluß verseift. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation ging Acetophenon und Campher über, woraus hervorgeht, daß auf diese Weise keine Reduktion des gemischten Azins eingetreten war.

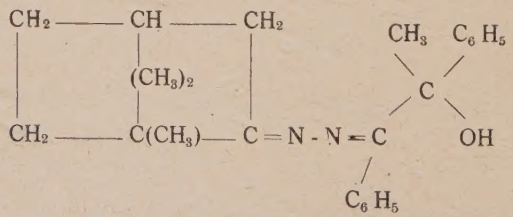
Als nächstes wurde das auf die gleiche Weise darzustellende Benzoin-Campher-Azin untersucht. Man erhält zuerst ein dickes Oel, das man durch Verreiben mit einem Chloroform-Petroläther-Gemisch zur teilweisen Kristallisation bringen kann. Da das Benzoin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, waren bei der Azinbildung zwei Formen zu erwarten, von denen die kristallisierende in reiner Form erhalten werden kann. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man nochmals aus heissem Methanol um und erhält das Azin in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 270° bis 271°. Die Messung im Polarimeter ergab in methylalkoholischer Lösung $\alpha = -0{,}173^0$; c= 1,346 %; L =1; eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -12{,}85^0$. In Acetonlösung zeigte das Azin keine Drehung. Bei der Stickstoffbestimmung ergab sich eine gute Uebereinstimmung mit dem theoretischen Wert.



Die Verseifung des Benzoin-Campher-Azins wurde diesmal mit verdünnter Essigsäure ausgeführt. Durch Wasserdampfdestillation wurde dann der Campher übergetrieben und der Kolbeninhalt mit Aether durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 133°. Eine Mischprobe mit Benzoin gab keine Depression. Um festzustellen, ob aktives Benzoin entstanden war, wurde es in Acetonlösung gemessen, doch zeigte die Lösung im Polarimeter keine Drehung. Es lag die Vermutung nahe,

daß die Verseifung zu kräftig war und deshalb das Benzoin racemisiert worden war, daher wurde die Verseifung nochmals wiederholt und zwar dieses Mal nach der Vorschrift von Hopper und Wilson[9]). Dieselben verwenden Oxalsäure als gelindes Verseifungsmittel. Das Benzoin-Campher-Azin wird in Alkohol gelöst und mit einer concentrierten Oxalsäurelösung 1 Minute auf dem Wasserbad gekocht. Man gießt dann in kaltes Wasser und kristallisiert aus Petroläther um. Der Schmelzpunkt war 250°, ein Zeichen dafür, daß das Azin noch nicht verseift war. Die Verseifung wurde nochmal wiederholt, nur daß diesmal die fünffache Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Aber auch da war das Azin nicht gespalten. In gleicher Weise wurden auch Versuche mit Weinsäure durchgeführt, doch führten auch diese nicht zur Verseifung des Azins.

Die Darstellung des Methylbenzoin-Campher-Azins geschieht in derselben Weise wie beim Acetophenon und Benzoin beschrieben. Man erhält auch hier ein harzig, öliges Produkt, welches man durch Anreiben mit einem Chloroform-Petroläther-Gemisch zur teilweisen Kristallisation bringen kann. Durch umkristallisieren aus Ligroin und dann Methylalkohol, erhält man das Methylbenzoin-Campher-Azin in schönen, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 109°. Die Drehung in Acton ergab: $\alpha = -1{,}295^0$; L = 1 dcm; c = 2,724 % $[\alpha]_D^{20} = -47{,}54^0$. In Methylalkohol fand ich: $\alpha = -0{,}770$, L = 1 dcm; c = 2,24 %, $[\alpha]_D^{20} = -34{,}38^0$. Die Stickstoffwerte stimmten mit dem theoretischen überein.



Versuche das Methylbenzoin-Campher-Azin mit Natrium-Amalgam in alkoholischer Lösung zu reduzieren, hatten keinen Erfolg. Die Mischprobe des Reaktionsproduktes mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression (F. P. = 108°). Bei der Verseifung, die ich mit verdünnter Essigsäure durchführte, erhielt ich Methylbenzoin vom Schmelzpunkt 66°. Die Messung im Polarisationsapparat ergab

[9]) Journ. of Chem. Soc. 1928, 2488.

keine Drehung. Nun wurden die Verseifungsversuche beim Methylbenzoin-Campher-Azin ebenfalls nach der Vorschrift von Hopper und Wilson[10]) durchgeführt. Es galt festzustellen, bei welcher Säurekonzentration und Siededauer gerade eben noch Verseifung eintrat:

Bei 1	Min.	kochen	und	1 gr	Oxalsäure	Nicht verseift,
„ 1	„	„	„	5 gr	„	„ „
„ 5	„	„	„	5 gr	„	„
„ 1	„	„	„	15 gr	„	„
„ 5	„	„	„	5 gr	Weinsäure	„ „
„ 5	„	„	„	10 gr	„	„ „
„ 5	„	„	„	15 gr	„	„ „

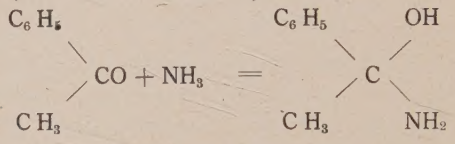
Man sieht also, daß bei einer Oxalsäuremenge von 5 gr und einer Siededauer von 5 Minuten Verseifung eintrat, daß dagegen durch Weinsäure keine Verseifung herbeigeführt wurde. Die Bestimmung der Drehung ergab, daß sich auch unter diesen sehr milden Bedingungen wieder inaktives Methylbenzoin gebildet hatte.

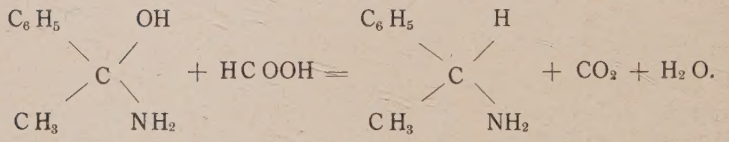
Da ich durch diese Versuche nicht zum aktiven Methylbenzoin gekommen war, bearbeitete ich die Vorschrift von Hopper und Wilson, die in dieser Arbeit die Versuche mit Benzoin durchgeführt hatten und aktives Benzoin erhielten. Man benötigt dazu α Phenyläthylamin. Ueber seine Darstellung berichtet als erster Tafel[11]). Er geht vom Acetonphenon-Phenylhydrazon aus und reduziert dieses in essigsaurer Lösung mit Natrium-Amalgam. In einer anderen Arbeit[12]) reduzierte er Acetophenonoxim[13]) in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium. Die elektrolytische Reduktion von Acetophenonoxim wurde ebenfalls von Tafel[14]) bearbeitet. Sie wurde in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Bleikathoden im geschlossenen Apparat ausgeführt. Ebenfalls vom Acetophenonoxim ausgehend reduzierte Kraft[15]) mittels Natrium-Amalgam in essigsaurer Lösung.

Eine auf anderem Prinzip beruhende Darstellung des α Phenyläthylamins beschreibt Wallach[16]). Schon Leuk-

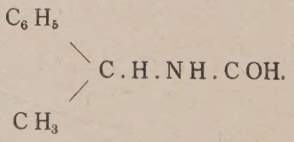
[10]) loc. cit.
[11]) B. 19, 1929.
[12]) B. 27, 2306.
[13]) B. 15, 2781.
[14]) B. 35, 1515.
[15]) B. 23, 2783.
[16]) Ann. 343, 54.

kart[17]) hatte gezeigt, daß man durch Erhitzen von Ketonen und Aldehyden mit Ammoniumformiat zu Basen oder deren Formylverbindung gelangen kann. Wallach hat nun diese Einwirkung auf weitere Aldehyde und Ketone untersucht und erklärt den Reaktionsverlauf folgendermaßen: Das Ammoniumformiat dissociiert und Ammoniak lagert sich an die Ketogruppe an, darauf wirkt die nun vorhandene freie Ameisensäure als Reduktionsmittel und die entstandene OH-Gruppe wird durch H ersetzt. Die beiden Reaktionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:





Wallach behandelte 10 gr Acetophenon und 20 gr Ammonformiat fünf Stunden lang bei 155° auf dem Paraffinbad. Dann wurde mit Wasserdampf das Keton abdestilliert und der Rückstand alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern wurde im Vacuum destilliert, dabei gingen bis 210° und 14 mm nur einige Tropfen freier Base über. Bei 200° und 14 mm distillierte fast die Gesamtmenge des Oeles, das in der Vorlage alsbald erstarrte. Aus Essigäther umkristallisiert, ergab die Analyse ,daß die Formylverbindung des α Phenyläthylamins vorlag:



Die Formylverbindung ging durch Kochen mit concentrierter Salzsäure in das Chlorhydrat des α Phenyläthylamins über. Aus diesem stellte er durch alkalisch machen mit Natriumhydroxyd die freie Base dar.

---

[17]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 330. & B. 22, 1413.

Nach dieser Methode stellte ich im Prinzip ebenfalls das α Phenyläthylamin dar. Doch änderte ich die Methode ab und setzte Versuche mit größeren Mengen an. Die lästige Wasserdampfdestillation schaltete ich aus und führte die Formylverbindung direkt ins Chlorhydrat über. Die Ausführung des Versuches ist kurz folgende: Acetophenon und Ammonformiat werden wie bei Wallach auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen trennt man die beiden Schichten und äthert aus, wenn der Aether abgedampft ist, zersetzt man die Formylverbindung mit concentrierter Salzsäure indem man eine Stunde am Rückfluß kocht. Nachdem die dunkelbraune Lösung kalt geworden ist, setzt man so lange Natronlauge zu, bis die wässrige Schicht noch etwas sauer ist, trennt im Scheidetrichter und äthert aus. Durch diese Operation gelingt es, das Acetophenon restlos zu entfernen. Die wässrige Schicht wird dann mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, das gebildete α Phenyläthylamin abgetrennt und im Vacuum rektifiziert. Das unverbrauchte Acetophenon und Ammoniumformiat kann man wieder auf die gleiche Weise zur Reaktion bringen. Es gelingt durch diese Methode, in kurzer Zeit größere Mengen von α Phenyläthylamin darzustellen.

Ueber die Spaltung von α Phenyläthylamin ist schon von verschiedenen Seiten gearbeitet worden. Als erster versuchte Kraft[18]), das α Phenyläthylamin in seine optischen Antipoden zu trennen. Er neutralisierte die Base mit wässeriger Weinsäure und verrieb mit wenig Coniintartrat. Darauf ließ er im Vacuum verdunsten und preßte die Kristalle scharf ab. Die Menge des erhaltenen Kristallbreies betrug fast die Hälfte der Gesamtmenge. Mit Natronlauge stellte er die freie Base dar, die er sofort durch einleiten von HCl-Gas ins Chlorhydrat überführte. Das Chlorhydrat zeigte keine Drehung. Aus dem Bitartrat stellte er das freie Amin dar, welches ebenfalls inaktiv war.

Lovén[19]) hatte 1896 festgestellt, daß beim kristallisieren von wässeriger Phenyläthylaminbitartratlösung zwei Kristallformen auftraten und zwar feine, sehr voluminöse Nadeln und derbe, dicke Kristalle von prismatischem Habitus. Beim Eindampfen und Erkalten lassen erschienen dann aber wieder feine Nadeln. Die Analyse beider Kristallformen ergab ,daß die Nadeln kristallwasserhaltiges Bitartrat

[18]) B. 23, 2783.
[19]) B. 29, 2313.

und die prismatischen Kristalle ohne Kristallwasser waren. Ferner zeigte sich, daß die Base, die aus den Nadeln dargestellt und in ätherischer Lösung im Polarimeter gemessen wurde, eine Drehung von nur $^3/_4{}^0$ nach rechts ergab. Von den prismatischen Kristallen wurde ebenfalls die Base dargestellt und die ätherische Lösung im Polarisationsapparat geprüft, dabei wurde eine Linksdrehung von ungefähr 8,5° beobachtet. Es war hiermit also zum ersten Male gelungen, das α Phenyläthylamin, wenn auch nur unvollkommen, zu spalten.

Pope und Harvey[20]) hofften mit Hilfe von Reychlers d-Camphersulfonsäure eine Trennung des α Phenyläthylamins in seine optischen Componenten durchführen zu können. Sie lösten die inaktive Base mit der berechneten Menge Camphersulfonsäure in heißem Aceton auf und erhielten beim Erkalten farblose Blättchen von α Phenyläthylamin-camphersulfonat vom Schmelzpunkt 141—143°. Die Base, die sie daraus darstellten, war aber optisch inaktiv.

Mit besserem Erfolg arbeiteten Hunter und Kipping[21]). Sie gingen von der Bromcamphersulfonsäure aus und vereinigten diese mit αPhenyläthylamin in wässeriger Lösung. Durch fraktionierte Kristallisation erhielten sie das d-Bromcamphersulfonat des l-Phenyläthylamins in wasserfreien Prismen vom Schmelzpunkt 200—207°. Mit Barytwasser setzten sie die l-Base in Freiheit und fanden dafür eine Drehung in wässeriger, alkoholischer Lösung von $[\alpha]_D = -25^0$. Von der d-Base erhielten sie nur sehr geringe Mengen, sodaß sie keine Drehung bestimmen konnten.

Markwald und Mc Kenzie[22]) hatten gezeigt, daß die Esterbildung zwischen einem optisch aktiven Alkohol und zwei spiegelbildisomeren Säuren oder zwischen einer optisch aktiven Säure und zwei spiegelbildisomeren Alkoholen mit verschieden großer Geschwindigkeit verläuft. Es gelang ihnen durch fraktionierte Veresterung von racemischer Mandelsäure mit l-Menthol, aus der restlichen Säure l-Mandelsäure abzuscheiden. Nun fanden Markwald und Meth[23]) daß man die gleiche Arbeitsweise auch bei aktiven Säuren und racemischen Basen verwenden kann. Es tritt dabei Amidbildung auf, die von Menschutkin[24]) zuerst

[20]) Journ. of Chem. Soc. 75, 1110 (1899).
[21]) Journ. of Chem. Soc. 83, 1147.
[22]) B. 32, 2130; 33, 208 & B. 34, 469.
[23]) B. 38, 801.
[24]) Journ. f. prakt. Chem. 29, 422.

beobachtet wurde und zwar wird die d-Base langsamer als die l-Base amidiert. Sie benutzen bei ihren Versuchen die l-Chinasäure und erhitzen dieselbe mit α Phenyläthylamin bei 165° im Oelbad. Die Masse erstarrte kristallin beim Erkalten und wurde mit verdünnter Natronlauge versetzt. Dadurch wurde das chinasaure α Phenyläthylamin zersetzt, während das Chinasäurephenyläthylamid gegen verdünnte Alkalien, sogar in der Siedehitze recht beständig war. Erst beim Durchleiten von Wasserdampf trat Lösung ein und das freie α Phenyläthylamin destillierte mit den Wasserdämpfen über. Die freie Base zeigte eine Drehung von $\alpha = +1{,}13^0$. Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorganges erhielten sie eine Base, deren Drehungswinkel $\alpha = +3{,}5^0$ betrug. Aus dieser Base stellten sie das Sulfat dar und lösten dasselbe in heissem 90 % Alkohol. Beim Erkalten schied sich zuerst das d-Sulfat aus. Sie unterbrachen die Kristallisation, wenn die Lösung noch eben nachweisbar aktiv war. Aus dem Sulfat vom Schmelzpunkt 272° erhielten sie α Phenyläthylamin von $[\alpha]_D^{20} = +39{,}66^0$.

Die nach dem Abdestillieren von nicht amidierter Base zurückbleibende heiße, wässerige Lösung enthielt ein Gemenge von l-Chinasäure l-phenyläthylamid und l-Chinasäure d-phenyläthylamid. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Salze sind so beträchtlich, daß beim Erkalten fast reines l-Chinasäure l-phenyläthylamid kristallisierte, während das l-Chinasäure d-amid in Lösung blieb. Um nun das l-Phenyläthylamin darzustellen, wurde das Amid mit concentrierter Salzsäure zersetzt, dabei schied sich ein braunes Oel ab, welches sich als inaktives α Chloräthylbenzol erwies. Aus dem Chlorhydrat der Base stellten sie das freie Amin dar, das eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -39{,}51^0$ zeigte.

Betti und Capaccioli[25]) führten die Trennung des α Phenyläthylamins in alkoholischer Weinsäurelösung aus. Sie lösten die berechnete Menge Weinsäure in 95 % Alkohol und fügten das Amin hinzu, dann liessen sie möglichst langsam erkalten. Es erstarrt dann die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Nachdem sie 24 Stunden stehen liessen, erwärmten sie vorsichtig unter Rühren auf dem Wasserbad, dabei löste sich die filzige Kristallmasse zuerst auf und auf dem Boden des Gefässes blieb eine schwere, kristalline Substanz, die aus dem Bitartrat der l-Base bestand. Beim

[25]) Gazz. chim. ital. 50, 276.

Abkühlen der Lösung erschien wieder die filzige Kristallmasse, die das Bitartrat der d-Base war. Aus diesen beiden Salzen stellten sie das Amin dar, das eine Drehung von $[\alpha]_D^{18} = +25{,}66^0$ in wässerigem Alkohol zeigte.

Lovén[26]) fand in einer anderen Arbeit, daß die gewöhnliche l-Aepfelsäure mit dem d-α-Phenyläthylamin ein wenig lösliches, gut kristallisierendes, saures Salz gibt, während die l-Base mit l-Aepfelsäure ein sehr leicht lösliches Salz bildet, so daß man die beiden durch fraktionierte Kristallisation sehr gut trennen kann. Er verfährt dabei folgendermaßen: Die trockene l-Aepfelsäure löst er in der vierfachen Menge Wasser und gießt dazu das berechnete Quantum α Phenyläthylamin, das zur Bildung des sauren Malates nötig ist. Unter Wärmeentwicklung geht die Salzbildung vor sich und bald schon fällt ein kristallines Pulver aus, dessen Menge so groß wird, daß ein Kristallbrei entsteht. Nachdem er 12 Stunden lang kalt stehen gelassen hat, saugt er ab und erhält fast genau die Hälfte an äpfelsaurem Salz. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält er ca 75 % der theoretischen Ausbeute an l-Aepfelsäure d-Phenyläthylamin.

Aus den Mutterlaugen setzt er sofort mit Alkali das Amin in Freiheit und zwar setzt er so viel Natriumhydroxyd hinzu, bis keine Trübung mehr in der wässerigen Schicht erzeugt wird. Dann äthert er nochmals aus und rektifiziert die Base unter vermindertem Druck, sie zeigt eine Drehung von 20—25° nach links. Aus dem so erhaltenen Amin stellt er dann das Bitartrat dar, bei welchem er ähnlich verfährt wie bei der Darstellung des äpfelsauren Salzes, indem er auch hier in wässeriger Lösung arbeitet. Er erhält so das d-weinsaure l-α-Phenyläthylamin als feines Kristallpulver, welches er aus heissem Wasser umkristallisiert und dann langsam erkalten läßt. Die Kristallisation unterbricht er, wenn die wasserhaltigen Mischkristalle erscheinnen, die die Lösung breiig erstarren lassen. Das aus dem äpfelsauren Salz dargestellte Amin zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D^6 = +40{,}16^0$. Bei dem aus weinsauren Salz bereiteten Amin beobachtete er eine Drehung von $[\alpha]_D^6 = -39{,}72^0$.

Eine andere Arbeitsweise führte ich bei der Trennung von α Phenyläthylamin aus. Durch Versuche war festgestellt, daß aus einer Bitartratlösung von α Phenyläthylamin bei geeigneter Zugabe von Mineralsäuren nur die schön

[26]) Journ. f. pr. Chem. 72, 307.

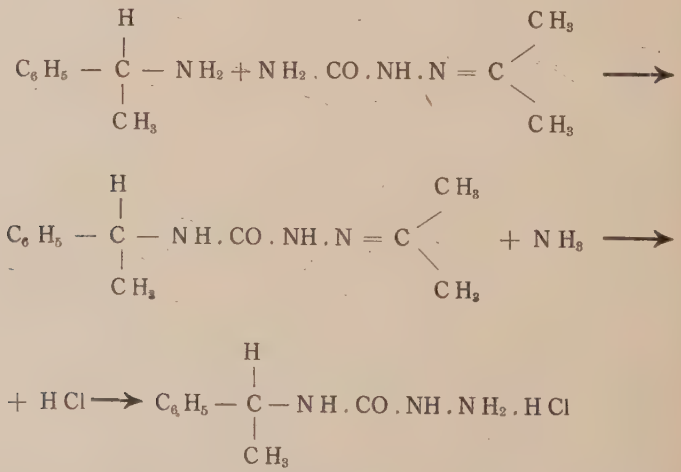
ausgebildeten Kristalle von l-α-Phenyläthylamin d-Weinsäure kristallisieren. Es wurde also durch die Säurezugabe die Kristallisation des weinsauren Salzes des d-α-Phenyläthylamins zurückgedrängt. Nach mehreren Versuchen wurde als beste Methode folgendes Verfahren angewandt. In einer wässerigen Weinsäurelösung löst man die berechnete Menge α Phenyläthylamin auf ,dann neutralisiert man in einem anderem Gefäß die gleiche Menge Amin mit Salpetersäure. Gießt man nun die beiden Lösungen in einer flachen Schale zusammen und verdünnt so, daß auf jede 10 gr angewandte Base 50 ccm Wasser kommen, so beginnt besonders nach dem Animpfen die Kristallisation des wasserfreien l-α-Phenyläthylamin d-weinsauren Salzes. Läßt man die Lösung langsam an der Luft verdunsten, so wachsen die Kristalle besonders schön. Auf diese Weise habe ich Kristalle erhalten, die eine Kantenlänge von etwa 4 cm hatten. Die Kristallisation wird unterbrochen, wenn die feinen, schleimigen Nadeln erscheinen, die die ganze Lösung in kurzer Zeit fast erstarren lassen. Durch Zugabe von wenig Wasser kann man die feinen Nadeln leicht zur Lösung bringen und erhält reines l-Bitartrat des l-α-Phenyläthylamins vom Schmelzpunkt 195°. Von je 10 gr Base erhält man im Mittel 3,5 gr als Tartrat. Eine 1,546 % ige, wässerige Lösung zeigte im 1 dcm Rohr: $\alpha = +0{,}284^0$; $[\alpha]_D^{20} = +18{,}37^0$.

Das aus dem Bitartrat durch Alkali freigemachte Amin destilliert im Vacuum bei 12 mm und 75—78° über und zeigt im 1 dcm Mikrorohr eine Drehung von: $\alpha = -37{,}50^0$ $[\alpha]_D^{20} = -39{,}89^0$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Werten überein, die Lovén und Markwald und Meth gefunden haben. Um nun auch die d-Base zu erhalten, verfuhr ich nach der Vorschrift von Lovén[27]). Aus der mit Weinsäure angespaltenen Lösung setzte ich die Base in Freiheit und führte sie in das saure Malat über. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Wasser erhielt ich das l-äpfelsaure d-Phenyläthylamin vom Schmelzpunkt 175—177°. Das freie Amin zeigte im 1dcm Mikrorohr eine Drehung von $\alpha = +38{,}36^0$; $[\alpha]_D^{20} = +40{,}82^0$, ebenfalls in guter Uebereinstimmung mit Lovén.

[27]) Journ. f. prakt. Chem. 72, 310 (1905).

Aus den äpfelsauren Mutterlaugen bereitetes Amin setzte ich wieder mit Weinsäure an, doch dieses Mal ohne Salpetersäurezusatz, da ich im Polarisationsapparat eine Drehung von 27° nach links beobachtete, also das Amin nur wenig verunreinigt war.

Zur Darstellung von Aceton - Phenyläthylamincarbazon[28]) erhitzte ich etwa eine Stunde lang das d-α-Phenyläthylamin mit Acetonsemicarbazon auf 140°. Nachdem ich in Eiswasser gegossen hatte und dekantiert, zersetzte ich das Semicarbazon mit 5%iger Salzsäure durch mehrstündiges Kochen auf dem Wasserbad. Unter vermindertem Druck dampfte ich die Lösung zur Trockne ein und Kristallisierte aus Methanol um. Der Schmelzpunkt war 184° und die beobachtete Drehung $\alpha = +3{,}22^0$; c = 5%; L = 1; $[\alpha]_D^{20} = +64{,}50^0$. Der Vorgang verläuft nach folgender Formel:



Es lag nun der Gedanke nahe, daß man durch Verwendung des optisch aktiven Camphersemicarbazons, anstelle des Acetonsemicarbazons, zum aktiven α-Phenyläthylsemicarbazidchlorhydrat kommen könne. Wallach[29]) stellte das Camphersemicarbazon dar, indem er 5 gr Campher in 25 ccm Alkohol löste und mit einer Lösung von 5 gr Semicarbazidchlorhydrat und 5 gr Natriumacetat in 10 gr Wasser versetzte. Schon nach kurzer Zeit erschienen die

[28]) Journ. of Chem. Soc. pag. 2486 (1928).
[29]) Ann. 353, 214.

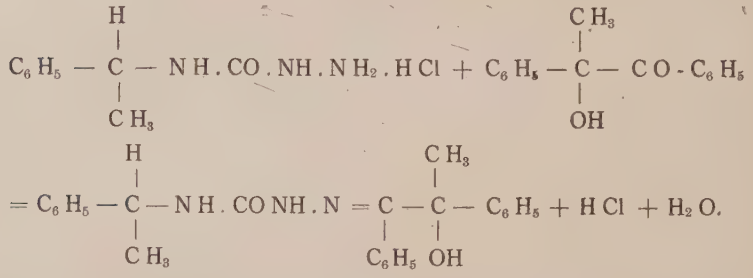
feinen Nadeln von Camphersemicarbazon. Er ließ 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und kristallisierte aus Alkohol um, der Schmelzpunkt beträgt 236—238°. Das Camphersemicarbazon erhitzte ich dann nach der Vorschrift von Hopper und Wilson mit der berechneten Menge racemischen α Phenyläthylamin auf 140°, es wurde dabei Ammoniak frei. Nachdem ich das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen ,kristallisierte ich aus Methylalkohol um. Das α Phenyläthylsemicarbazon des Camphers zeigte den Schmelzpunkt 133°. Die Bestimmung der Drehung im 1 dcm Rohr ergab: $\alpha = -0{,}30^0$; c = 1,094 %; $[\alpha]_D^{18} = -27{,}42^0$ in Methylalkohol.

Mit verdünnter Salzsäure wurde das α Phenyläthylsemicarbazon des Camphers verseift. Das abgespaltene α-Phenyläthylsemicarbazidchlorhydrat wurde aus heissem Methylalkohol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 180—182°. Die Bestimmung der Drehung im Polarisationsapparat ergab allerdings, daß kein aktives Produkt entstanden war, daß sich also das Camphersemicarbazon des rac. Phenyläthylamins nicht durch Kristallisation in seine optischen Antipoden spalten läßt.

Nun wurde mit Methylbenzoin der gleiche Versuch ausgeführt, den Hopper und Wilson[30]) zur Spaltung des Benzoins benutzt hatten. Das Methylbenzoin wurde in Pyridin gelöst und mit einer Lösung von d-α-Phenyläthylsemicarbazidchlorhydrat in Wasser versetzt. Nach sieben tägigem Stehen gießt man die Lösung in Wasser und dekantiert mehrmals mit heissem Wasser. Um alles Pyridin zu entfernen, läßt man 2 Tage im Vacuumexsiccator über concentrierter Schwefelsäure stehen und versetzt dann mit Aether. Das harzige Produkt löst sich darin sehr leicht auf und durch Zusatz von wenig Petroläther fällt es wieder ölig aus. Jetzt versuchte ich das α-Phenyläthylsemicarbazon des Methylbenzoins fraktioniert zu kristallisieren. In allen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, außer Petroläther und Ligroin, deshalb wurde das Produkt 2 Tage lang im Soxlethapparat mit Petroläther behandelt. Im Kolben hatte sich nur wenig Material abgeschieden. Aus dem unscharfen Schmelzpunkt (109—125°) war zu entnehmen, daß es nicht sauber war, auch war es nicht kristallin und deshalb wurde es in Alkohol gelöst und unter ganz vorsichtigem Verdunsten des Alkohols zur Kristallisation gebracht. Das

[30]) loc. cit.

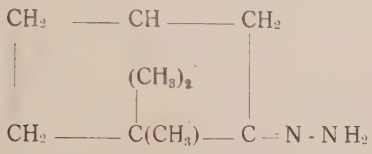
so gereinigte Material zeigte den Schmelzpunkt 157°. Es kristallisiert in kleinen Prismen. Im 1 dcm Rohr beobachtete ich: $\alpha = -0{,}15^0$; c = 1,082 %; $[\alpha]_D^{20} = -13{,}87^0$ in Methanol. Die Bildung von Phenyläthylsemicarbazon des Methylbenzoins wird durch folgende Formel erklärt:



Die Verseifung wurde auch hier wieder mit Oxalsäure versucht. Das Material wurde wie beim Benzoin zuerst 1 Minute mit Oxalsäure erhitzt, dann 5 Minuten und zum Schluß 10 Minuten und jedesmal mußte ich feststellen, daß keine Verseifung eingetreten war. Auf die Anwendung gewaltsamer Verseifungsmethoden wurde verzichtet, da bei der leichten Racemisierbarkeit der optisch aktiven Ketonalkohole vom Benzointypus nicht mehr mit der Bildung optisch aktiver Produkte zu rechnen war.

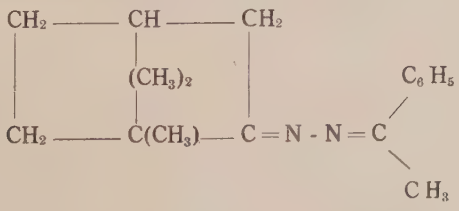
Experimenteller Teil.

Darstellung von Campherhydrazon.



50 gr Campher und 25 gr Hydrazinhydrat werden unter Erwärmen zusammen gegeben, zur vollständigen Lösung werden noch etwa 30 ccm Methylalkohol hinzugefügt und das Ganze im Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler 2 Tage auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf destilliert man den Alkohol im Vacuum ab, versetzt mit 50 ccm Wasser, (um das Hydrazin zu entfernen), trennt im Scheidetrichter und schüttelt mit Aether aus. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestilliert. Bei der fraktionierten Destillation im Vacuum geht erst etwas Campher über, dann bei 12 mm und 120—125° destilliert das Campherhydrazon vom Schmelzpunkt 53—55°. Im Kolben bleibt ein kleiner Rückstand, der nach dem Umkristallisieren als Campherazin indentifiziert wurde (Schmelzpunkt 185—186°)[31]).

Darstellung von Acetophenon-Campher-Azin.



31 gr Campherhydrazon und 23 gr Acetophenon werden 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, das bei der Reaktion gebildete Wasser wird im Vacuum überdestilliert. Bei einer Temperatur von 90° und einem Druck von 15 mm geht das Acetophenon-Campher-Azin als dickes Oel über.

[31]) B. 53, 1106.

Eine Messung der Drehung im unverdünnten Zustande war nicht zu erreichen. Das Azin ließ sich bei Zimmertemperatur nicht einfüllen und beim Erwärmen war wegen der Schlierenbildung die Ablesung nicht möglich.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

N berechnet = 10,45 %.

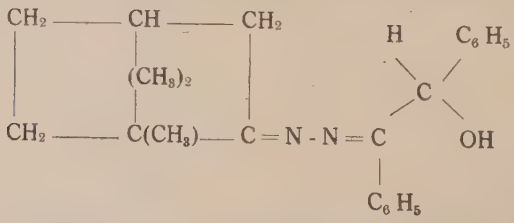
Barometerstand = 754 mm. T = 20° C.

Einwagen:	0,1124 gr	10,2 ccm	N_2	10,55% N.
	0,1844 gr	17,0 ccm	N_2	10,65% N.

Reduktion des Acetophenon-Campher-Azins.

30 gr Azin werden in 150 ccm Alkohol, dem 60 ccm Wasser zugesetzt sind, gelöst und 10 Stunden lang bei 70° mit 500 gr 5 % Natrium-Amalgam behandelt. Die Reduktion wird in einem dickwandigem Erlenmeyer, auf den ein Kühler aufgesetzt ist, ausgeführt. Ein Rührer, der durch den Kühler eingeführt wird, sorgt für die gute Durchmischung der Reaktionsflüssigkeit. Nach der Reduktion wird im Scheidetrichter das Quecksilber abgetrennt und der Alkohol samt dem Wasser im Vacuum abdestilliert. Dann wird mit trockenem Aether aufgenommen und zur Vorsicht mit Kaliumcarbonat getrocknet. Wenn der Aether verdampft ist, wird im Hochvacuum bei 1—2 mm 166 bis 175° überdestilliert. Es ist ein zähes Oel, das sofort mit verdünnter Salzsäure am Rückfluß verseift wird. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation gingen Acetophenon und Campher über.

Darstellung des Benzoin-Campher-Azins.



21 gr Benzoin und 16 gr Campherhydrazon werden mit 20 ccm Methylalkohol zur Lösung gebracht und dann 10 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Darauf wird der Alkohol und das gebildete Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand ist ölig,

harzig und wird durch ein Petroläther-Chloroform-Gemisch zur Kristallisation gebracht. Wird das Azin nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert, so erhält man es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 270—271°. Bei der Messung im Polarisationsapparat beobachtete ich: $\alpha = -0{,}173^0$; c = 1,346 %; L = 1; $[\alpha]_D^{18} = -12{,}85^0$ in Methylalkohol.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

N berechnet = 7,77 %.

Barometerstand 757 mm. T = 22°.

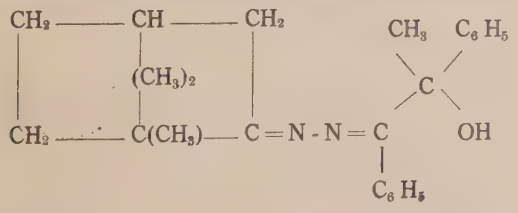
Einwagen:			
0,1112 gr	8,0 ccm N_2	8,07 % N.
0,1588 gr	10,1 ccm N_2	7,80 % N.

Verseifungsversuche des Azins.

Das Benzoin-Campher-Azin wurde 12 Stunden mit verdünnter Essigsäure unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde durch Wasserdampfdestillation der Campher übergetrieben und die zurückbleibende Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherschicht wurde abgetrennt und der Aether verdampft. Der Rückstand wurde dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war bei 133°. Es war also Benzoin entstanden, da eine Mischprobe mit Benzoin keine Depression ergab. Die Messung im Polarisationsapparat ergab, daß das erhaltene Benzoin inaktiv war.

Dann wurden 1,5 gr Azin nach der Vorschrift von Hopper und Wilson mit Oxalsäure verseift. Das Azin wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 15 gr Oxalsäure in 10 ccm Wasser gegossen, dekantiert und aus Petroläther umkristallisiert. Es zeigte sich, daß das Benzoin-Campher-Azin noch nicht verseift war (Schmelzpunkt 250°). Deshalb wurde der gleiche Versuch wiederholt, nur daß 5 Minuten und ein anderes Mal 10 Minuten lang gekocht wurde, aber auch hierbei war das Azin nicht verseift. Die Versuche wurden auch mit Weinsäure durchgeführt, doch war das Ergbnis ebenfalls negativ.

Darstellung von Methylbenzoin-Campher-Azin.



100 gr Methylbenzoin[32]) und 76 gr Campherhydrazon wurden ohne Lösungsmittel 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und darnach das gebildete Wasser im Vacuum abdestilliert. Das harzige, ölige Azin wurde durch Verreiben mit einem Petroläther-Chloroform-Gemisch zur Kristallisation gebracht. Es wurde dann aus Ligroin und darauf aus Methylalkohol umkristallisiert. Das Methylbenzoin-Campher-Azin kristallisiert in schönen, derben Kristallen und schmiltzt bei 109°. Im Polarisationsapparat beobachtete ich in Acetonlösung: $\alpha = -1{,}295^0$; L = 1; c = 2,724 % $[\alpha]_D = -47{,}54^0$; in Methylalkohol: $\alpha = -0{,}770^0$; L = 1; c = 2,240 %; $[\alpha]_D^{20} = -34{,}38^0$.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

N berechnet = 7,50 %.

Barometerstand 763 mm T = 20° C.

Einwagen: 0,1320 gr 8,7 ccm N_2 7,47 % N.

0,1758 gr 11,8 ccm N_2 7,86 % N.

Die Reduktion des Mehtylbenzoin-Campher-Azins wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie beim Acetophenon-Campher-Azin beschrieben. Es war schon am unverbrauchten Amalgam zu sehen, daß die Reduktion ohne Erfolg gewesen sein mußte. Durch den Schmelzpunkt und die Mischprobe wurde die Vermutung bestätigt (F. P. 108°).

Verseifungsversuche.

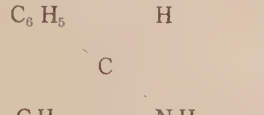
5 gr des Methylbenzoin-Campher-Azins wurden 10 Stunden mit verdünnter Essigsäure gekocht. Mit Wasserdampf wurde dann der Campher abdestilliert und das entstandene Methylbenzoin aus Aether umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war 66°; bei der Beobachtung im Polarisationsapparat ergab sich keine Drehung. Darauf wurde das Azin nach der Vorschrift von Hopper und Wilson verseift und zwar wurden 1,4 gr Azin in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 15 gr Oxalsäure in 15 ccm Wasser 1 Minute lang gekocht, dann sofort in 200 ccm Eiswasser gegossen und einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde abgesaugt und in Petroläther gelöst. Es kristallisierte daraus Methylbenzoin vom Schmelzpunkt 66°, das sich aber wieder als inaktiv erwies. Nun wurde die Concentration der Oxalsäure variiert und verschieden lange gekocht, um den Punkt zu erreichen bei dem gerade noch Verseifung eintrat.

[32]) Dissert. Schürmann, Münster 1928.

1 gr	Oxalsäure	und 1	Minute	kochen	nicht	verseift.
5 gr	„	und 1	„	„	„	„
5 gr	„	und 5	„	„		„
15 gr	„	und 1	„	„		„
5 gr	Weinsäure	und 5	„	„	„	„
10 gr	„	und 5	„	„	„	„
15 gr	„	und 5	„	„	„	„

Das Methylbenzoin war beide Male optisch inaktiv.

Darstellung von α Phenyläthylamin.



I. Ich stellte das α Phenyläthylamin zuerst dar, indem ich 60 gr Acetophenon in das Oxim[33]) überführte und dann 34 gr des Oxims in 200 gr Eisessig löste und mit 1500 gr Natrium-Amalgam von 5 % reduzierte. Da die Reaktion sehr heftig ist, arbeitete ich mit Rückflußkühlung und setzte gegen Ende der Reaktion immer soviel Wasser zu, daß das Natriumacetat in Lösung blieb. Nachdem ich das Quecksilber abgetrennt hatte, machte ich alkalisch und ätherte aus, dampfte den Aether ab und destillierte das α Phenyläthylamin im Vacuum bei 12 mm und 75—77° über.

Ausbeute 28 gr = 93 % der Theorie.

II. In einem 4 L Kolben werden 1 kg Acetophenon und 2 kg Ammoniumformiat in Glycerinbad 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die beiden Schichten werden im Scheidetrichter getrennt und die wässerige Schicht ausgeäthert. Der Aether wird abgedampft und dann wird die Formylverbindung durch Kochen mit concentrierter Salzsäure am Rückfluß zersetzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur eben noch sauren Reaktion Natriumhydroxyd zugefügt. Die beiden Schichten werden im Scheidetrichter getrennt und die wässerige Schicht 2 mal ausgeäthert. Durch diese Operation ist alles Acetophenon entfernt und kann durch Vacuumdestillation gereinigt werden. Ich erhielt 790 gr Acetophenon zurück. Die wässerige Schicht wird dann alkalisch

[33]) B. 15, 2781.

gemacht, das Amin abgetrennt und im Vacuum bei 12 mm und 75—77° destilliert.

Ausbeute 165 gr = 17 % der Theorie.

Spaltung von α Phenyläthylamin.

Zur Spaltung von α Phenyläthylamin werden 150 gr Amin in saures, weinsaures Salz verwandelt und 150 gr Amin mit Salpetersäure neutralisiert. Die beiden Lösungen werden in eine flache Porzellanschale gegossen und mit Wasser so verdünnt, daß das Gesamtvolumen 1500 ccm beträgt. Ueber Nacht besonders beim Animpfen, beginnt das l-α-Phenyläthylamin d-Tartrat in schönen Kristallen zu wachsen. Die Kristallisation wird unterbrochen, wenn die feinen Kristallnadeln erscheinen, die die ganze Lösung zum Erstarren bringen. Durch geringe Wasserzugabe gehen die feinen Nadeln in Lösung und es bleibt das l-Amin d-Tartrat auf dem Boden des Gefässes liegen. Ausbeute 105 gr vom Schmelzpunkt 195°. Aus je 10 gr Base werden also ca 3,5 gr an l-α-Phenyläthylamin d-Tartrat erhalten. Im Polarisationsapparat beobachtete ich: $\alpha = +0{,}284^0$; L = 1; c = 1,546%ige wässerige Lösung $[\alpha]_D^{20} = +18{,}37^0$. Das Amin wird aus dem Tartrat mit Natriumhydroxyd in Freiheit gesetzt und bei 12 mm und 75—77° fraktioniert.

Ausbeute: 52 gr l-α-Phenyläthylamin von einer Drehung $\alpha = -37{,}50^0$; $[\alpha]_D^{20} = -39{,}89^0$ im 1 dcm Mikrorohr.

Die Lösung von angespaltenem weinsauren Salz wird alkalisch gemacht und das Amin mit l-Aepfelsäure gespalten. 100 gr l-Aepfelsäure werden in 400 ccm Wasser gelöst und dazu werden 90 gr des angespaltenen Amins gegeben. Unter Erwärmung löst sich dasselbe darin auf und nach kurzer Zeit erscheinen die Kristalle des l-äpfelsauren d-α-Phenyläthylamins. Nachdem die Lösung 24 Stunden stehen geblieben ist, wird der Kristallbrei abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Rohausbeute an Malat beträgt 110 gr. Nun wird noch einige Male aus wenig heissem Wasser umkristallisiert, bis die Kristalle sich nicht mehr klebrig anfühlen. Die Ausbeute an l-äpfelsauren d-α-Phenyläthylamin vom Schmelzpunkt 175—177° beträgt 96 gr, aus dem ich auf folgende Weise die Base darstellte: 5 n Kalilauge wird aus einem Meßzylinder solange zu der Lösung von Malat gegeben, bis eben eine geringe Ausfällung von Amin auftritt ,dann ist das saure Malat neutralisiert und nun wird nochmal die gleiche Menge Kalilauge aus

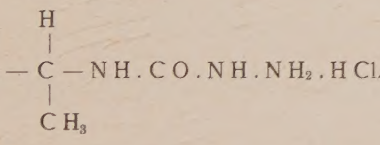
dem Meßzylinder zugegeben, um alles Amin in Freiheit zu setzen. Nach dem ausäthern und verdampfen des Aethers destilliert das d-α-Phenyläthylamin bei 12 mm 75—77° über. Die Ausbeute aus 96 gr Malat betrug 40 gr Amin, $\alpha = +38{,}36^0$ $[\alpha]_D^{18} = +40{,}82^0$ im 1 dcm Mikrorohr.

Die Mutterlaugen des Phenyläthylmalates werden mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf Amin verarbeitet. Die Ausbeute beträgt 40 gr Amin, das eine Drehung von -27^0 im Mikrorohr zeigt. Da die Base fast rein ist, wird sie sofort mit 49 gr Weinsäure in 200 ccm Wasser gelöst. Beim Animpfen erscheinen die schönen ,großen Kristalle von l-α-Phenyläthylamin d-Weinsäure.

Aufarbeitung der Aepfelsäure.

Sobald aus dem äpfelsauren Salz und aus der Mutterlauge mit Natronlauge die Base dargestellt ist, wird die wässerige Lösung schwach essigsauer gemacht, damit die Aepfelsäure nicht racemisiert. Mit Bleiacetat wird die Aepfelsäure als Bleimalat ausgefällt und das Malat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat wird dann unter vermindertem Druck bei 50—60° zur Trockne verdampft.

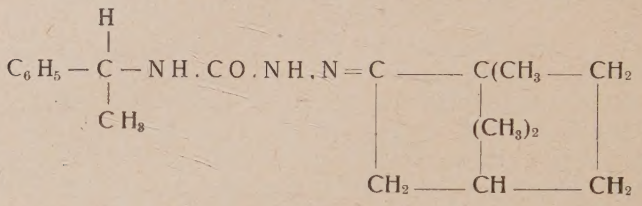
Darstellung von aktivem α-Phenyläthylsemicarbazid-chlorhydrat.



26,3 gr d-α-Phenyläthylamin und 25 gr Acetonsemicarbazon werden bei 138—140° auf einem Glycerinbad ½ Stunde unter Rückfluß erwärmt und dann noch ½ Stunde bei gleicher Temperatur ohne Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wird dann in 200 gr Eiswasser gegossen und nochmals mit kaltem Wasser gewaschen. Darauf wird das Semicarbazon 2½ Stunden lang auf dem Wasserbad mit 150 ccm 5 % Salzsäure erhitzt. Beim Abkühlen erscheint eine amorphe Masse, die abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vacuum bei 60° zur Trockne verdampft und aus Methylalkohol umkristallisiert. Das d-α-Phenyläthylsemicarbazidchlorhydrat bildet schöne, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 184° und $\alpha = +3{,}22^0$; c = 5 %; L = 1; $[\alpha]_D^{18} = +64{,}50^0$.

Versuch zur Darstellung von aktivem Phenyläthylsemicarbazidchlorhydrat.

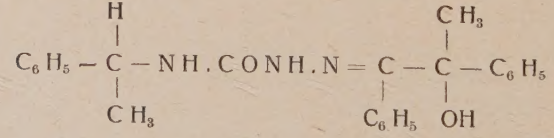
Darstellung von Phenyläthylsemicarbazon des Camphers.



8,5 gr Camphersemicarbazon und 8,0 gr racemisches α-Phenyläthylamin werden 1 Stunde bei 138—140° auf dem Glycerinbad erhitzt, dabei entweicht Ammoniak. Das Reaktionsprodukt wird in 100 ccm Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute ist 6,4 gr Semicarbazon vom Schmelzpunkt 133°. Die Messung im 1 dcm Rohr ergibt: $\alpha = -0{,}30^0$; c = 1,094 %; $[\alpha]_D^{20} = -27{,}42^0$ in Methylalkohol.

2 gr Semicarbazon werden mit 15 ccm 5 % Salzsäure 2 ½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Ungelöste abgesaugt und das Filtrat im Vacuum zur Trockne verdampft. Wird der Rückstand in heissem Methylalkohol gelöst, so kristallisieren bald feine Nadeln vom Schmelzpunkt 181°. Die Messung im Polarisationsapparat ergab allerdings, daß kein optisch aktives α-Phenyläthylsemicarbazidchlorhydrat entstanden war.

Darstellung von Methylbenzoin-Phenyläthylsemicarbazon.



10 gr d-α-Phenyläthylsemicarbazidchlorhydrat werden in 20 ccm Wasser gelöst, dazu kommt eine Lösung von 10 gr Methylbenzoin in 70 ccm Pyridin und läßt nun 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird die Lösung in 1000 ccm kaltes Wasser gegossen und drei Mal mit heissem Wasser dekantiert. Nachdem das harzige Produkt noch 2 Tage im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure gestanden hat, um alles Pyridin zu entfernen, wird es in 50 ccm trockenen Aether aufgenommen und mit

wenig Petroläther versetzt. Dabei wird es ölig ausgefällt. Der Schmelzpunkt des trockenen Materials ist: 109—125°, die Drehung: $\alpha = -0{,}41^0$; c= 2,0 %; L = 1; $[\alpha]_D^{20} = -20{,}5^0$. Da das Semicarbazon in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich ist, außer in Petroläther und Ligroin, so wird es 2 Tage lang im Soxlethapparat mit Petroläther extrahiert. Im Kolben ist jetzt wenig Material abgeschieden, doch wieder nicht kristallinisch. Sobald aller Petroläther verdunstet ist, wird es fest. Der Schmelzpunkt ist von 100—135°; $[\alpha]_D^{18} = -23{,}5^0$. Der Rückstand in der Extraktionshülse hatte einen Schmelzpunkt von 85—95°; $[\alpha]_D^{18} = -17{,}50^0$. Nun wurde das ganze Material in wenig Alkohol gelöst und ganz vorsichtig der Alkohol verdunstet. Es erscheint eine geringe Menge prismatischer Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 157° zeigen, $\alpha = -0{,}15^0$; L = 1; c = 1,082 %; $[\alpha]_D^{20} = -13{,}87^0$. Die Verseifung, die ich mit dem Semicarbazon nach der Vorschrift von Hopper und Wilson ausführte, war ohne Erfolg. Bei einer Siededauer von 10 Minuten und einer Oxalsäuremenge von 15 gr war das Semicarbazon noch nicht verseift.

Lebenslauf.

Am 22. Oktober 1902 wurde ich, Walter Hogartz, als Sohn des Ober-Ingenieurs M. Hogartz zu Düsseldorf geboren. Ich besuchte dort die Lessing-Oberrealschule, die ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf war ich von 1922—1925 kaufmännisch tätig und begann im Sommersemester 1925 in Köln das Studium der Chemie. Im Sommer 1926 war ich in Marburg. Vom Winter 1926 bis Sommer 1927 war ich wieder in Köln, wo ich am 19. 5. 1927 das 1. Verbandsexamen ablegte. Sodann studierte ich vom Winter 1927/28 in Münster und bestand dort am 22. Februar 1928 das 2. Verbandsexamen.

Meine akademischen Lehrer waren: v. Auwers, Benecke, Darapsky, Fricke, Krollpfeiffer, Ley, Loevenich, **Ott,** Rinkel, Strecker, Schmidt, Schenck, Thiel, Wintgen, Wittig.